Ueber

arsenhaltige Verbindungen

des

Naphtalin's.

Inaugural-Dissertation,

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Ernst Büschler,
aus Thiemau in Ostpreussen.

Elberfeld.
Gedruckt bei Sam. Lucas.
1893.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41553619_0184

Ueber

arsenhaltige Verbindungen

des

Naphtalin's.

Inaugural-Dissertation,

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Rostock

zur Erlangung der Doctorwürde

vorgelegt von

Ernst Büschler,
aus Thiemau in Ostpreussen.

Elberfeld.
Gedruckt bei Sam. Lucas.
1893.

Referent: Professor Dr. **Michaelis.**

Seinen teuren Eltern

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

vom

Verfasser.

Die erste organische Arsenverbindung hat Cadet[1]) im Jahre 1760 dargestellt.

Er hatte beobachtet, dass durch Erhitzen gleicher Theile von essigsaurem Kali und weissem Arsenik, neben metallischem Arsen und arsenhaltiger Essigsäure, eine schwere braunrothe Flüssigkeit entsteht, welche heftig riecht und an der Luft stark raucht.

Durande[2]) bestätigte diese Versuche, während Thénard[3]) den unter dem Namen „Cadets rauchende arsenikalische Flüssigkeit" bekannt gewordenen äusserst giftigen Körper näher untersuchte und ihn „Acétite oleoarsenical" nannte.

Erst 1839 gelang es Bunsen[4]) durch seine mühevollen und mit keiner geringen Gefahr verbundenen Arbeiten die wahre Zusammensetzung dieses Körpers zu ermitteln, nachdem er sowohl wie auch Berzelius vorher vergebliche Versuche in dieser Richtung unternommen hatte. Er zeigte, dass die Flüssigkeit, sowie die zahlreichen Abkömmlinge derselben, ein gemeinsames Radikal $C_2 H_6 As$ enthalten, das in seinen che-

---

[1]) Mém. de Math. et de Phys. des savants étrangers 3, 633.
[2]) Morveau, Chim. pract. theor. 3, 39.
[3]) Annal. chim. 52, 54.
[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 24, 271; 27, 148; 31, 1; 42, 14; 46, 1.

mischen Eigenschaften einem Metall ähnlich ist. Es gelang ihm ferner, dieses Radikal zu isoliren, indem er Zink auf Kakodylchlorür in einer Kohlensäureatmosphäre einwirken liess. Da diese Flüssigkeit, sowie deren Abkömmlinge, einen so furchtbar widrigen und ekelerregenden Geruch verbreitet, dass sie bei empfindlichen Personen augenblickliches Erbrechen bewirkt, wurde sie nach Berzelius' Vorschlag Kakodyl (*κακώδης* stinkend oder *κακωδία* Gestank) genannt.

Seine historischen Arbeiten über das Kakodyl beschloss Bunsen 1843 mit der Darstellung einer Kakodylsäure $As\,O\,(CH_3)_2\,O\,H$ und der verschiedenen kakodylsauren Salze.

Später beschäftigten sich viele Chemiker mit der Constitution dieses Radikals. Von den verschiedenen Hypothesen, die zur Aufstellung gelangten, sprach die von Kolbe[1]) zuerst die Vermuthung aus, dass es ein Arsendimethyl sei, welcher Ansicht sich Frankland[2]) anschloss.

Cahours und Riche[3]) bestätigten darauf 1853 diese Ansicht und vermehrten die Zahl der Kakodylverbindungen durch die Darstellung eines festen krystallisirten Jodarsenmethyliums, das sie durch Einwirkung von Arsenzink auf Jodmethyl erhielten.

Im Jahre darauf veröffentlichte Landolt[4]) seine Untersuchungen über Aethylkakodylverbindungen; er zeigte darin, das bei der Destillation von Arsennatrium und Jodäthyl ein Gemenge von Aethylkakodyl und Arsentriäthyl entstehe.

---

[1]) Handwörterbuch 3, 442; 4, 222.
[2]) Annal. der Chem. u. Pharm. 71, 215.
[3]) Compt. rend. 36, 1001 u. 39, 541.
[4]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 89, 301.

Wöhler[1]) erforschte sodann die entprechenden Propylkakodylverbindungen, indem er buttersaures Kali mit arseniger Säure destillirte.

1858 beschäftigte sich Beyer[2]) ebenfalls mit Kakodylverbindungen; ihm ist besonders die Entdeckung der Arsenmonomethylverbindungen zu verdanken.

1859 veröffentlichte eine Fortsetzung seiner früheren Arbeit Cahours[3]); er hatte Tetramethylarsoniumverbindungen, wie Trimethylarsin gewonnen, und zwar erhielt er letztere Verbindung als Nebenprodukt bei der Einwirkung von Arsennatrium auf Methyljodid.

Dasselbe Trimethylarsin stellte A. W. Hofmann[4]) mit günstigeren Resultaten aus Arsentrichlorid und Zinkmethyl dar.

Die weiteren Forschungen führten dann zur Entdeckung einer grossen Anzahl von Arsenverbindungen in der aliphatischen Reihe; so stellte Cahours[5]) einige Polyjodide von der Zusammensetzung $As(CH_3)_4 J_3$ dar, die bei der Destillation Jodalkyl und Kakodyliodür lieferten.

Alle diese Arsenverbindungen lassen sich in 2 Gruppen ordnen, deren jede 3 Glieder zählt:

As R Cl_2	As R Cl_4
As R_2 Cl	As R_2 Cl_3
As R_3	As R_4 J

Dem ersten Gliede der zweiten Gruppe entspricht z. B. die Monomethylarsinsäure, dem zweiten Gliede die Kakodylsäure.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 103. 375.
[2]) Annal. d. Chem. u. Pharm. 107, 257.
[3]) Compt. rend. 49, 57.
[4]) Jahresber. üb. Chem. u. Phys. 1855, 538.
[5]) Compt. rend. 50, 1002.

Interessante Verbindungen erhielt noch A. W. Hofmann [1]), so z. B. ein Vinyltrimethylarsoniumbromid und eine Reihe von Diarsoniumverbindungen, wie

$$C_2H_4 < \begin{matrix} As\ (C_2H_5)_3\ Br \\ As\ (C_2H_5)_3\ Br \end{matrix}$$

und die denselben entsprechenden Phospharsonium- und Arsammoniumverbindungen, z. B.:

$$C_2H_4 < \begin{matrix} As\ (C_2H_5)_3\ Cl \\ N\ H_3\ Cl. \end{matrix}$$

Auch erhielt er diesen Verbindungen entsprechende Platin- und Golddoppelsalze, wie:

$$\left[C_2H_4 < \begin{matrix} (C_2H_5)_3\ As \\ (C_2H_5)_3\ As \end{matrix}\right] Cl_2,\ 2\ Au\ Cl_3$$

$$\left[C_2H_4 < \begin{matrix} (C_2H_5)_3\ As \\ (C_2H_5)_3\ As \end{matrix}\right] Cl_2,\ Pt\ Cl_4$$

und

$$\left[C_2H_4 < \begin{matrix} (C_2H_5)_3\ As \\ H_3\ N \end{matrix}\right] Cl_2,\ 2\ Au\ Cl_3$$

$$\left[C_2H_4 < \begin{matrix} (C_2H_5)_3\ As \\ H_3\ N \end{matrix}\right] Cl_2,\ Pt\ Cl_4.$$

Die bisher behandelten Arsenverbindungen boten in damaliger Zeit viel Interesse, und ihre Entdeckung war von grosser Wichtigkeit, denn sie gerade boten uns zuerst ein isolirbares Radikal und wurden von Frankland [2]) und Kekulé [3]) dazu benutzt, um den Begriff „Chemischer Werth" genau festzustellen.

Eine neue Periode eröffnete dann A. Michaelis [4]) durch Einführung des Arsens in die aromatische Reihe.

---

[1]) Annal. d. Chem. u. Pharm. Suppl. Bd. 1, 306.
[2]) Annal. Chem. u. Pharm. 85, 368.
[3]) Annal. Chem. u. Pharm. 106, 129.
[4]) Ber. deutsch. chem. Ges. 8, 1316; 9, 1566; 10, 622.

Seine erste Arbeit beruhte auf der Darstellung eines Monophenylarsenchlorürs.

Es war ihm bereits früher gelungen, ein Monophenylphosphorchlorür zu erhalten, indem er Benzol und Phosphortrichlorid durch ein heisses Rohr destillirte. Dieselbe Verbindung erhielt er auch durch Einwirkung von Phosphortrichlorid auf Quecksilberdiphenyl, jedoch mit geringerer Ausbeute sowie durch Einwirkung von Chloraluminium auf ein Gemisch von Benzol und Phosphortrichlorid.

Die gewünschte Arsenverbindung versuchte er nun analog darzustellen; er fand jedoch, dass durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Benzol bei Gegenwart von Aluminiumchlorid wohl eine Reaktion eintritt, aber das gewünschte Phenylarsenchlorür nicht entsteht, so dass die sonst bewährte Synthese von Friedel und Crafts hier nicht anwendbar war. Hingegen bestätigte sich seine Vermuthung, ein Monophenylarsenchlorid aus Arsenchlorür und Benzol zu erhalten bei Anwendung des von ihm beschriebenen Phosphenylapparates. [1])

Obwohl er auf diese Weise zu einem Resultate gelangte, so machte sich doch das daneben gebildete Diphenyl als grosser Uebelstand geltend.

Das Monophenylarsenchlorür bildete sich nach folgender Gleichung:

$$As\,Cl_3 + C_6\,H_6 = As\,Cl_2 \cdot C_6\,H_5 + H\,Cl.$$

Dasselbe zersetzte sich jedoch zum Theil in Arsentrichlorid, Diphenyl und Arsen:

$$6\,As\,Cl_2\,C_6\,H_5 = 4\,As\,Cl_3 + 2\,As + 3\,C_6\,H_5 - C_6\,H_5.$$

Weit günstiger verlief die Einwirkung des Arsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl. Hier trat die Reaktion bereits in der Kälte unter deutlicher Wärme-

1) Annal. der Chemie 181, 223.

entwickelung ein, während Phosphorchlorür erst bei 180° auf Quecksilberdiphenyl wirkte. Zur vollständigen Umsetzung erhitzte er beide Substanzen noch einige Zeit am Rückflusskühler: es hatte sich Phenylarsenchlorür und Quecksilberchlorid, nicht Quecksilbermonophenylchlorid gebildet:

$(C_6 H_5)_2 Hg + 2 As Cl_3 = 2 C_6 H_5 As Cl_2 + Hg Cl_2$.

Das Monophenylarsenchlorür ging bei etwa 254° über und lieferte eine fast quantitative Ausbeute.

Es ist eine stark lichtbrechende, schwer bewegliche Flüssigkeit, die an der Luft nicht raucht, wohl aber in der Wärme stechend riecht.

Durch Behandlung mit trockenem Chlor wurde hieraus ein Monophenylarsentetrachlorid $C_6 H_5 As Cl_4$ gewonnen. — Es möge hierbei erwähnt werden, dass Arsentrichlorid durch direktes Chloriren nicht in Arsenpentachlorid überzugehen vermag.

Das unter starker Wärmeentwickelung gebildete Monophenylarsentetrachlorid ist anfangs eine strohgelbe Flüssigkeit, die bei gewöhnlicher Temperatur allmählich, bei 0° sogleich zu breiten gelben Nadeln erstarrt. Beim Erhitzen im offenen Rohre tritt Dissociation ein. Unter Chlorentwickelung hinterbleibt Monophenylarsenchlorür, während beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohre Arsenchlorür und Monochlorbenzol entstehen.

$C_6 H_5 As Cl_4 = C_6 H_5 Cl + As Cl_3$.

Michaelis und La Coste [1]) haben später eine grosse Anzahl von Derivaten dargestellt.

Das Monophenylarsenoxyd $C_6 H_5 As O$ erhielten sie durch Einwirkung einer Lösung von kohlensaurem Natrium auf Monophenylarsenchlorür. Dieses ist krystallinisch und in Alkohol leicht, in Wasser unlöslich.

[1]) Annal. d. Chemie 201, 190.

Beim Erhitzen über seinen Schmelzpunkt zerfällt es in Arsentrioxyd und Triphenylarsin.

$$3\ C_6\ H_5\ As\ O = (C_6\ H_5)_3\ As + As_2\ O_3.$$

Das Monophenylarsenoxychlorid $C_6\ H_5\ As\ O\ Cl_2$ wird durch Einwirkung der entsprechenden Menge Wasser auf Monophenylarsentetrachlorid erhalten:

$$C_6\ H_5\ As\ Cl_4 + H_2\ O = C_6\ H_5\ As\ O\ Cl_2 + 2\ H\ Cl.$$

oder besser durch Einwirkung von Chlor auf Monophenylarsenoxyd.

Ein dem Chlorür entsprechendes Monophenylarsenbromür $C_6\ H_5\ As\ Br_2$ wurde durch Erwärmen des Monophenylarsenoxydes mit konzentrirter Bromwasserstoffsäure erhalten. Aus diesem entstand durch direktes Bromiren jedoch kein Monophenylarsentetrabromid, sondern Arsenbromür und Monobrombenzol:

$$C_6\ H_5\ As\ Br_2 + Br_2 = C_6\ H_5\ Br + As\ Br_3.$$

Die Monophenylarsinsäure $C_6\ H_5\ As\ O \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix}$ entsteht durch Zersetzung des Monophenylarsentetrachlorides oder Oxychlorides durch Wasser:

$$\text{I. } C_6\ H_5\ As\ Cl_4 + 3\ H_2\ O = C_6\ H_5\ As\ O \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 4\ H\ Cl$$

$$\text{II. } C_6\ H_5\ As\ O\ Cl_2 + 2\ H_2\ O = C_6\ H_5\ As\ O \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} + 2\ H\ Cl.$$

Durch Verdampfen der wässrigen Lösung hinterbleibt eine krystallinische Masse, die durch Umkrystallisiren aus Wasser gereinigt wird. Sie bildet lange Säulen oder compakte Drusen, die bei 158° erweichen, ohne jedoch zu schmelzen. Durch Erhitzen der Säure auf 140° entsteht das Monophenylarsinsäureanhydrid:

$$C_6\ H_5\ As\ O \begin{matrix} OH \\ OH \end{matrix} = C_6\ H_5\ As\ OO + H_2\ O.$$

Mit Alkalien bildet die Säure neutrale Salze, die mit Ausnahme des Ammoniumsalzes nicht gut krystallisiren. Die alkalischen Erden bilden dagegen gut krystallisirte saure Salze.

Von den näher untersuchten Salzen sind besonders folgende zu erwähnen:

Monophenylarsinsaures Kalium $C_6 H_5 As O \begin{matrix} OK \\ OK, \end{matrix}$

monophenylarsinsaures Barium $(C_6 H_5 As O_3 H)_2 Ba$,

saures monophenylarsinsaures Calcium $(C_6 H_5 As O_3 H)_2 Ca$,

monophenylarsinsaures Calcium $C_6 H_5 As O_3 Ca + 2 H_2 O$,

monophenylarsinsaures Blei $C_6 H_5 As O_3 Pb$.

Wie die Chloratome des Monophenylarsenchlorürs durch Sauerstoff vertretbar sind, so lassen sich dieselben auch leicht durch Alkyle ersetzen.

Das Diäthylphenylarsin $C_6 H_5 As (C_2 H_5)_2$ ist erhaltbar durch Zutropfen von Zinkäthyl zu einer Lösung von Monophenylarsenchlorür in Benzol oder Aether. Es ist eine bei 240° siedende Flüssigkeit, die Chlor begierig absorbirt und dabei in Diäthylphenylarsinchlorid $C_6 H_5 As (C_2 H_5)_2 Cl_2$ übergeht.

Durch Erhitzen des Diäthylphenylarsins mit Jodäthyl im zugeschmolzenen Rohr auf 100° gelangt man zu einem Monophenyltriäthylarsoniumjodid, einer im Wasser leicht löslichen und hieraus in derben Nadeln krystallisirenden Verbindung.

Monophenyltriäthylarsoniumchlorid $As C_6 H_5 (C_2 H_5)_3 Cl$ wird aus der entsprechenden Jodverbindung durch längeres Kochen mit frisch gefälltem Chlorsilber oder besser durch Erhitzen des Jodides mit feuchtem Silberoxyd im zugeschmolzenen Rohr auf 110° erhalten.

Durch Versetzen der wässrigen Lösung des Chlorides mit Platinchlorid gelangt man zu einer aus

goldgelben Krystallblättchen bestehenden Platinverbindung, dem Monophenyltriäthylarsoniumplatinchlorid:

$$\left[\begin{matrix}\mathrm{As}\ \mathrm{C_6\ H_5}\\ \mathrm{(C_2\ H_5)_3}\end{matrix}\right]_2 \mathrm{Pt\ Cl_6}.$$

Entsprechend diesen Monophenylarsenverbindungen wurden auch die Diphenylarsenverbindungen dargestellt. Es hatte sich bei der Einwirkung des Arsentrichlorides auf Quecksilberdiphenyl herausgestellt, dass der grösste Theil des Reaktionsproduktes aus Monophenylarsenchlorür besteht, und dieses bei weiterer Einwirkung oder einem Ueberschuss von Arsentrichlorid auch als solches bestehen bleibt. Geringe Mengen eines höheren Destillationsproduktes zeigten jedoch das Vorhandensein eines Diphenylarsenchlorürs, das wahrscheinlich durch Einwirkung von Quecksilberdiphenyl auf bereits gebildetes Monophenylarsenchlorür entstanden war. Daneben war auch durch weitere Einwirkung etwas Triphenylarsin gebildet, das vielleicht auch durch Zerfall des Diphenylarsenchlorürs entstanden sein kann.

$$2\ \mathrm{As\ Cl\ (C_6\ H_5)_2} = \mathrm{As\ Cl_2\ C_6\ H_5} + \mathrm{As\ (C_6\ H_5)_3}.$$

Als eine zweckmässige Darstellungsweise ergab sich das Erhitzen des Quecksilberdiphenylphenyl's mit einem Ueberschuss von Monophenylarsenchlorür bei einer meist 320° übersteigenden Temperatur.

Das erhaltene Diphenylarsenchlorür bildet eine ölige, hellgelbe, schwach riechende und auf die Haut ätzend wirkende Flüssigkeit.

Das Diphenylarsintrichlorid $\mathrm{(C_6\ H_5)_2\ As\ Cl_3}$ wird aus dem Diphenylarsenchlorid durch einfache Addition von Chlor erhalten. Es bildet grosse rhombische Tafeln, die, im Kohlensäurestrom erhitzt, Chlor abspalten unter Rückbildung von Diphenylarsenchlorür; beim Erhitzen

über 200° jedoch in Chlorbenzol und Monophenylarsenchlorür zerfallen:

$$As(C_6H_5)_2Cl_3 = AsC_6H_5Cl_2 + C_6H_5Cl.$$

Während das Monophenylarsenchlorür kein Chlorobromid bildet, ist hier die Darstellung einer solchen Verbindung durch Einleiten trockener Bromdämpfe in Diphenylarsenchlorür möglich. Diese Verbindung zersetzt sich an der Luft leicht und ist schwierig darzustellen, da durch überschüssiges Brom ein vollständiger Zerfall der Verbindung eintritt:

$$As(C_6H_5)_2Cl + 10Br + 4H_2O = AsO_4H_3 + 2C_6H_4Br_2 + HCl + 6HBr.$$

Diphenylarsenoxyd $[(C_6H_5)_2As]_2O$ ist nur schwer durch Behandlung des Diphenylarsenchlorürs mit Natronlauge oder Natriumcarbonat zu erhalten, wird aber leicht bei Anwendung von alkoholischem Natron gewonnen. Mit getrocknetem Chlor bildet letzteres das Diphenylarsenoxychlorid $[(C_6H_5)_2AsCl_2]_2O$.

Die durch Zersetzen des Diphenylarsentrichlorides mit Wasser entstehende Diphenylarsinsäure $AsO\begin{matrix}(C_6H_5)_2\\OH\end{matrix}$ krystallisirt in weissen Nadeln, die bei 174° schmelzen. Ein Anhydrid bildet sie nicht.

Hugo Schultz[1]) hat über das physiologische Verhalten der Phenylarsenverbindungen Untersuchungen angestellt. Er fand, dass die Diphenylarsinsäure, in sehr geringer Menge injicirt, giftig wirke und zwar noch heftiger als die Monophenylarsinsäure. Die Resultate veranlassten ihn auch, die in den damaligen Lehrbüchern als „nicht giftig" bezeichnete Kakodylsäure

[1]) Ber. d. deutsch. chem. Gesch. 12, 21 und Arch. f. experim. Pathol. u. Pharmak. 9, 131 u. 147.

einer Prüfung hinsichtlich ihres Verhaltens im Organismus zu unterziehen. Er gelangte zu dem interessanten Ergebniss, dass Kaninchen, nach subcutaner Injection von wenigen Decigramm der Säure den Tod bereits nach einigen Stunden erlitten.

Später wurden von A. Michaelis und Link[1]) eine grosse Anzahl von Derivaten des Diphenylarsenchlorürs dargestellt, die lediglich den Zweck hatten, die Frage nach der Konstitution der Arsoniumverbindungen zu erforschen, beziehungsweise festzustellen, ob in diesen Verbindungen das Arsen drei oder fünfwerthig fungirt.

Sie folgten dem Gedankengang der über die Konstitution der Ammonverbindungen angestellten Untersuchungen von V. Meyer und M. Lecco[2]); durch Ersetzen der Chloratome durch Methyl oder Aethyl mittels des Zinkalkyl erhielten sie die Basen

$$(C_6\ H_5)_2\ As\ C\ H_3$$
$$(C_6\ H_5)_2\ As\ C_2\ H_5$$

Diese liessen sich leicht durch Vereinigung mit Methyl oder Aethyljodid in die isomeren Arsoniumverbindungen

$$(C_6\ H_5)_2\ As\ C\ H_3\ C_2\ H_5\ J$$
$$(C_6\ H_5)_2\ As\ C_2\ H_5\ C\ H_3\ J$$

überführen, die meist schön krystallisiren und deren Identität die Fünfwerthigkeit des Arsens sehr wahrscheinlich macht.

Die Triphenylarsenverbindungen wurden ebenfalls von A. Michaelis und La Coste[3]) dargestellt. Sie erhielten das Triphenylarsin, wie schon oben angegeben,

---

[1]) Annal. Chem. 207, 103.

[2]) Ann. d. Chem. 180, 173 und Ber. d. deutsch. chem. Ges. 10, 233.

[3]) Ann. Chem. 201, 237.

als Nebenprodukt bei der Destillation des Diphenylarsenchlorürs aus dem hochsiedenden Antheil als eine schön krystallisirte Verbindung. Andere Versuche durch geeignete Einwirkung von Monophenylarsenchlorür auf Quecksilberdiphenyl gaben keine genügende Ausbeute, obwohl nach voraussichtlicher Umsetzung

$$As\ Cl_2\ C_6\ H_5 + 2\ Hg\ (C_6\ H_5)_2 =$$
$$As\ (C_6\ H_5)_3 + 2\ Hg\ Cl\ C_6\ H_5$$

ein günstiges Resultat zu erwarten war.

Mit dem besten Erfolge erhielten sie das Triphenylarsin, wie schon oben gesagt, aus dem Monophenylarsenoxyd durch einfaches Erhitzen desselben über seinen Schmelzpunkt. Als Nebenprodukt bildet sich Arsentrioxyd und zwar nach folgender Gleichung:

$$3\ C_6\ H_5\ As\ O = (C_6\ H_5)_3\ As + As_2\ O_3$$

Später erhielten A. Michaelis[1]) und Reese das Triphenylarsin, indem sie auf eine ätherische Lösung von Brombenzol und Arsentrichlorid metallisches Natrium einwirken liessen.

$$As\ Cl_3 + 3\ C_6\ H_5\ Br + 6\ Na =$$
$$3\ Na\ Br + 3\ Na\ Cl + (C_6\ H_5)_3\ As.$$

Hierdurch war nicht nur eine specielle Darstellungsweise für Triphenylarsin geschaffen, sondern auch für alle tertiären Arsenverbindungen mit aromatischen Radikalen.

Auf dieselbe Weise erhielten sie die entsprechenden Phosphor- und Antimonverbindungen unter Anwendung von Phosphor- oder Antimontrichlorid.

Bedeutet R ein Element der Stickstoffgruppe und R_1 ein aromatisches Radikal, so lassen sich alle tertiären Arsenverbindungen nach folgender Gleichung darstellen:

$$R\ Cl_3 + (R_1\ Br)_3 + 6\ Na =$$
$$3\ Na\ Cl + 3\ Na\ Br + (R_1)_3\ R.$$

[1]) Berl. Ber. XV, 1610.

Das Triphenylarsin verbindet sich mit den Halogenen zu meist in Aether unlöslichen Verbindungen.

Aus dem Triphenylarsindichlorid $(C_6H_5)_3AsCl_2$ erhält man durch Kochen mit Wasser das Triphenylarsinhydroxyd $(C_6H_5)_3As(OH)_2$. Dieses verliert beim Erhitzen ein Molekül Wasser und geht dabei in das Triphenylarsinoxyd über.

Durch längeres Kochen einer Lösung von Triphenylarsin mit Schwefel gelangt man zum Triphenylarsinsulfid $(C_6H_5)_3AsS$.

Mit Quecksilberchlorid bildet es eine Doppelverbindung $(C_6H_5)_3AsHgCl_2$. B. Philipp [1]) zeigte, dass sich das Triphenylarsinoxyd auch nitriren lässt und dass das so erhaltene Trinitrotriphenylarsinoxyd $(C_6H_4NO_2)_3AsO$ zu dem Triamidotriphenylarsin $(C_6H_4NH_2)_3As$ reduzirt werden kann.

Mit Halogenalkyl schien sich das Triphenylarsin nach den Untersuchungen von A. Michaelis und La Coste nicht zu verbinden. Spätere Untersuchungen von v. Gimborn [2]) zeigten jedoch, dass durch längeres Kochen von Triphenylarsin mit Methyljodid oder Aethyljodid schön kristallisirte Verbindungen entstehen, wie Triphenylmethylarsoniumjodid $(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}J\\CH_3\end{matrix}$ und Triphenyläthylarsoniumjodid $(C_6H_5)_3As<\begin{matrix}J\\C_2H_5\end{matrix}$

Den Phenylarsenverbindungen analog stellten A. Michaelis und La Coste [3]) die Tolylarsine dar,

---

[1]) Berl. Ber. 19, 1031.

[2]) Inaug.-Diss. „Zur Kenntniss der tertiären aromatischen Phosphine, Arsine Stibine und über Triphenylphosphorbetain". Rostock 1891.

[3]) Ann. Chem. 201, 246.

Michaelis u. Paetow [1]) die entsprechenden Benzylarsine. Auch Anisyl wurde in das Arsentrichlorid eingeführt.

Die tertiären Arsenverbindungen des Meta-Xylols wurden von Heine [2]) dargestellt. v. Karchowski [3]) beschäftigte sich mit den Arsenverbindungen des Pseudo-Cumols.

Interessante Verbindungen veröffentlicht La Coste in seiner Habilitationsschrift „Ueber Benzarsinsäure und deren Derivate". Giessen 1881. Er beschreibt die von ihm als Mono-, Di- und Tribenzarsinsäure bezeichneten Derivate der Tolylarsenverbindungen, deren CH_3 Gruppen oxydirt sind:

$$As\,O\begin{cases} C_6H_4COOH \\ OH \\ OH \end{cases}$$

Monobenzarsinsäure:

$$As\,O\begin{cases} C_6H_4COOH \\ C_6H_4COOH \\ OH \end{cases}$$

Dibenzarsinsäure;

$$As\,O\begin{cases} C_6H_4COOH \\ C_6H_4COOH \\ C_6H_4COOH \end{cases}$$

Tribenzarsinsäure.

Eine den Azoverbindungen entsprechende Arsenverbindung erhielten im Jahre 1881 A. Michaelis und C. Schulte. [4]) Das Arsenobenzol

$$\begin{matrix} C_6H_5 - As \\ \| \\ C_6H_5 - As \end{matrix}$$

[1]) Ann. Chem. 233, 66.

[2]) Max Heine, Inaug.-Diss. „Ueber das tertiäre Phosphin, Arsin und Stibin des Metaxylols." Rostock 1892.

[3]) v. Karchowsky, Inaug.-Diss. „Ueber das tertiäre Phosphin, Arsin und Stibin des Pseudocumols." Rostock 1891.

[4]) Berl. Ber. XIV, 912.

hatte sich durch Reduktion des Monophenylarsenoxydes mit phosphoriger Säure gebildet.

Von arsenhaltigen Verbindungen der aromatischen Kohlenwasserstoffe mit höherem Kohlenstoffgehalt sind von Kelbe [1]) Naphtylarsenverbindungen dargestellt worden. Dieser Chemiker hat durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Quecksilberdinaphtyl das α Naphtylarsenchlorid $C_{10} H_7 As Cl_2$ dargestellt, welches ein weisses krystallisirtes Pulver ist, das bei 63° schmilzt.

Hieraus erhielt er durch Zersetzen mit Alkalien das Naphtylarsenoxyd $C_{10} H_7 As O$, durch Einleiten von getrocknetem Chlor das α-Naphtylarsentetrachlorid, letzteres als eine dickflüssige Masse, die durch Kochen mit Wasser in die schön krystallisirte Naphtylarsinsäure $C_{10} H_7 As O (O H)_2$ übergeht.

Michaelis und Schulte [2]) gelangten dann noch zu einem α-Arseno-Naphtalin $(C_{10} H_7)_2 As_2$, indem sie das α-Naphtylarsenoxyd mit phosphoriger Säure behandelten.

$$2\,C_{10} H_7 As O + 2\,P O_3 H_3 = 2\,H_3 P O_4 + \begin{matrix} C_{10} H_7 - As \\ | \\ C_{10} H_7 - As \end{matrix}$$

Da zur Zeit andere Naphtylarsenverbindungen nicht bekannt waren, veranlasste mich Herr Professor Dr. A. Michaelis, dieselben näher zu untersuchen.

Die hierbei erzielten Resultate sind im folgenden Theile niedergelegt.

---

[1]) Berl. Ber. 11, 1499.
[2]) Berl. Ber. 15, 1952.

Experimenteller Theil.

Da bereits, wie ich oben anführte, einige α-Naphtylarsenverbindungen bekannt sind, so wandte ich mich zunächst der Darstellung von β-Naphtylarsenverbindungen zu. Hierzu diente mir als Ausgangsmaterial das β-Bromnaphtalin, welches zuerst von Liebermann [1]) im Jahre 1861 nach der Sandmeyer'schen Reaktion aus Naphtylamin erhalten wurde.

Brünel [2]) stellte es später aus Phosphortribromid und β-Naphtol dar.

Ich benutzte letztere Angabe und habe, da nähere Einzelheiten über die Darstellung in der Litteratur nicht vorhanden sind, die Bedingungen zu einer guten Ausbeute näher festgestellt.

Durch einfaches Erhitzen von Phosphortribromid mit β-Naphtol gelangte ich zu keinem günstigen Resultate, dagegen habe ich beim Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr eine Ausbeute von 80—85 % der Theorie erhalten.

Gleiche Theile Phosphortribromid und β-Naphtol wurden in zugeschmolzenen Röhren 10—12 Stunden auf 150° erhitzt. Der Inhalt der Röhren war nach völligem Erkalten in eine gelbe bis hellbräunliche Krystallmasse umgewandelt neben einem graubraunen Harze und bestand zum grössten Theile aus β-Bromnaphtalin.

---

[1]) Annal. Chem. 183, 268.

[2]) Berl. Ber. XVII, 1179.

Diese Krystallmasse wurde nach dem Oeffnen der Röhren durch gelindes Erwärmen zum Schmelzen gebracht und in kaltes Wasser eingetragen. Es findet eine schwache Erwärmung durch Zersetzung des überschüssigen Phosphorbromürs und eine entsprechende Bromwasserstoffentwickelung statt. Das Bromnaphtalin setzt sich im Wasser als ein feines krystallinisches Pulver zu Boden. Dieses wird abfiltrirt und mit Wasser so lange gewaschen, bis alle phosphorige Säure beseitigt ist. Zur Entfernung des etwa nicht umgewandelten β-Naphtols wird das Pulver mit Natronlauge bei gelinder Wärme behandelt. Das in Lösung gehende β-Naphtol wird durch Filtriren und Nachwaschen beseitigt. Zur weiteren Reinigung von den harzigen Bestandtheilen benutzte ich die für das β-Bromnaphtalin günstige Eigenschaft, mit Wasserdämpfen flüchtig zu sein. Es blieben bei der Destillation die Harze zurück, während ein schön weisses β-Brom-Naphtalin in der Vorlage erstarrte, das aus heissem Alkohol gut umkrystallisirbar ist.

So erhalten zeigte das β-Bromnaphtalin vollkommen die von Liebermann [1]) angegebenen Eigenschaften mit Ausnahme des Schmelzpunktes, welchen Liebermann bei 68° fand, während ich bei vielen Versuchen keinen höheren Schmelzpunkt als 56°—57° feststellen konnte. Dieses entspricht den Angaben Brünel's. [2])

Die nach Carius ausgeführte Analyse ergab folgendes Resultat:

0,1955 Substanz lieferte 0,178 Bromsilber.

	Berechnet für $C_{10} H_7 Br$:	Gefunden:
Br:	38,64 %	38,75 %.

[1]) Ann. Chem. 183, 268.
[2]) Berl. Ber. XVII, 1179.

I.

β. Trinaphtylarsin.

$(C_{10}H_7)_3As$.

Die Darstellung des β-Trinaphtylarsins lässt sich in ähnlicher Weise, wie die des Triphenylarsins nach der von A. Michaelis und Reese [1]) angegebenen Methode ausführen. Die Reaktion verläuft jedoch mit Bromnaphtalin nicht mehr so glatt, und die Bildung vieler harziger Bestandtheile erschwert bedeutend die Isolirung des reinen Trinaphtylarsins. Als Vorbedingung mag erwähnt werden, dass der Hauptwerth auf möglichst wasserfreies Material und auf möglichste Vermeidung von Feuchtigkeit bei Ausführung der Synthesen zu legen ist.

Die Bildung des β-Trinaphtylarsins aus β-Bromnaphtalin und Arsentrichlorid bei Gegenwart von metallischem Natrium vollzieht sich nach folgendem Prozesse:

$$3\,C_{10}H_7Br + AsCl_3 + 6\,Na = 3\,NaBr + 3\,NaCl + (C_{10}H_7)_3As.$$

Es wurden zu dem Zwecke in einem Kolben 51 gr β-Bromnaphtalin in etwa der vier- bis fünffachen Menge wasserfreien Aethers gelöst. 15 gr Arsentrichlorid und etwa 20 gr in höchst feinen Scheiben geschnittenes Natrium hinzugegeben. Der Kolben stand mit einem Rückflusskühler in Verbindung. Da die Reaktionen sehr

[1]) Berl. Ber. XV, 1610.

unregelmässig und oft stürmisch vor sich gehen, so dass die Flüssigkeit hoch in den Kühler hineingeschleudert wird, ist es nothwendig, denselben mit einer Glasröhre zu verlängern oder einen möglichst langen Kühler zu gebrauchen, an deren oberen Ende noch ein Chlorcalciumrohr zum Abhalten der Feuchtigkeit angebracht ist. Die Reaktion verläuft am besten, wenn das Gemisch erst 24 Stunden kalt steht und dann 12 Stunden im Wasserbade erwärmt wird. Zu langes Stehen des Kolbeninhalts verursacht eine Verringerung in der Ausbeute. Als Verdünnungsmittel ist Aether am besten anwendbar; Benzol ist ebenso zu gebrauchen, aber insofern von Nachtheil, als dasselbe die nebenbei gebildeten Harze in grösserer Menge wie Aether löst. An dem starken Zerfallen der Natriumstücke ist das Ende der Reaktion leicht zu erkennen. Der Aether hat eine gelbbräunliche Farbe angenommen, während die Natriumstücke grünlich blau bis schwarz aussehen. Die Lösung wird darauf filtrirt, wobei der rückständige Kolbeninhalt noch öfters mit Aether nachzuspülen ist. In Lösung ist hauptsächlich das β-Trinaphtylarsin, etwas Naphtalin, dessen Bildung wahrscheinlich durch Spuren von Feuchtigkeit bedingt ist, und eine Menge harzig öliger Bestandtheile.

Als Rückstand ist überschüssiges Natrium, Chlor und Brommatrium und Arsenmatrium vorhanden. Durch Destillation wird aus der ätherischen Lösung der Aether entfernt, wobei eine harzige Schmiere zurückbleibt, die in eine Glasschaale gegossen wird. Nach 24 stündigem Stehen ist dieselbe fest geworden: in ihr sind deutliche Krystalle von β-Trinaphtylarsin wahrnehmbar. Diese Masse wird nun zuerst mit Alkohol gewaschen, um das Naphtalin zu beseitigen, darauf mit Petroläther so lange behandelt — wobei mit einem Glasstabe oder Pistill zu reiben ist — bis der grösste Theil der Harze von dem-

selben aufgenommen ist. Durch wiederholtes Aufgiessen von neuem Petroläther zerfällt schliesslich die Masse in ein höchst feines hellgelbes Pulver, das noch durch Waschen mit Petroläther gereinigt werden kann.

Dieses Pulver enthält nur noch geringe Mengen harziger Bestandtheile, ist sehr haltbar und hat einen fast konstanten Schmelzpunkt von 99°—105°.

Es stellt ein unreines β-Trinaphtylarsin dar, was durch eine Reihe von Analysen festgestellt wurde; es lässt sich jedoch zur Herstellung von Derivaten schon gut gebrauchen.

Rein ist das β-Trinaphtylarsin durch Krystallisation aus Eisessig erhaltbar oder besser aus seiner Quecksilberchloriddoppelverbindung durch Zersetzen mit Schwefelwasserstoff in einer Lösung von Eisessig.

Hierbei entsteht zunächst ein gelber, später schwarz werdender Niederschlag von Quecksilbersulfid.

$$(C_{10}H_7)_3As, HgCl_2 + H_2S =$$
$$(C_{10}H_7)_3As + HgS + 2HCl.$$

Nach dem Filtriren setzen sich beim langsamen Verdunsten des Eisessig an den Wandungen des Gefässes Krystalle an, deren Analyse folgendes Resultat ergab:

I. 0,2103 Substanz lieferte 0,0906 Wasser und 0,6066 Kohlensäure.

II. 0,1171 Substanz lieferte 0,0497 Wasser und 0,3387 Kohlensäure.

III. 0,2026 Substanz lieferte 0,0679 Arsenpentasulfid.

	Berechnet für $(C_{10}H_7)_3As$.	Gefunden: I.	II.	III.
C	78,94 %	78,64 %	78,82 %	—
H	4,60 %	4,75 %	4,71 %	—
As	16,44 %	—	—	16,21 %

Das β-Trinaphtylarsin verbrennt sehr schwer; es ist daher zweckmässig die Substanz mit gepulvertem chromsauren Blei zu mischen. Die Arsenbestimmung wurde nach Brüggelmann [1]) ausgeführt und das Arsen als Pentasulfid bestimmt.

Der Körper löst sich leicht in Benzol, Schwefelkohlenstoff, Anilin, Choroform, Nitrobenzol, schwer in Aether und siedendem Eisessig. In Alkohol, Petroläther und Wasser ist er unlöslich.

Er krystallisirt in kleinen fast farblosen Krystallen, schmilzt bei 165° und zersetzt sich bei höherer Temperatur.

Das Arsen ist mit je einer Valenz im Trinaphtylarsin an Naphthyl gebunden, und es dürfte wohl kein Zweifel vorliegen, dass diese Bindung in der β-Stellung vorhanden, da das β-Bromnaphtalin zur Anwendung gelangte.

$$As \begin{cases} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{cases}$$

Die Fünfwerthigkeit des Arsens führt nun leicht zu Additionsprodukten des β-Trinaphtylarsins. Sehr geeignet hierzu sind die Halogene.

Durch einfache Bromirung erhält man das

β-Trinaphtylarsindibromid

$$\left.\begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix}\right\rangle As \begin{cases} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7. \end{cases}$$

Setzt man zu einer ätherischen Lösung des β-Trinaphtylarsins eine Bromlösung in Aether hinzu,

[1]) Zeitschrift für analytische Chemie 16 Heft 1.

so fällt das Bromid sofort als dunkelbraune, harzigölige Masse aus. Diese löst sich in heissem Alkohol, Benzol und Chloroform, kommt aber beim Verdunsten des Lösungsmittels wieder als solche heraus, so dass sie analysenrein nicht zu erhalten war. Die Bromverbindung bietet aber insofern viel Interesse, als aus ihr leicht andere Additionsprodukte darstellbar sind.

β-Trinaphtylarsinsulfid.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\rangle As = S.$$

Behandelt man das Trinaphtylarsinbromid in alkoholischer Lösung mit Schwefelwasserstoff, so entsteht unter Entwicklung von Bromwasserstoff das Trinaphtylarsinsulfid.

$$(C_{10}H_7)_3 As Br_2 + H_2 S = (C_{10}H_7)_3 As S + 2 H Br.$$

5 gr β-Trinaphtylarsin wurden in ätherischer Lösung bromirt, der Aether abgegossen und das gebildete Bromid in Alkohol gelöst. In diese stark verdünnte Lösung wurde darauf Schwefelwasserstoff eingeleitet. Die Reaktion ist nach kurzer Zeit beendet. Ist die Lösung des Bromtrinaphtylarsins nicht genügend verdünnt, so scheidet sich das Sulfid während des Einleitens leicht aus und ist dann von dem nebenbei entstehenden freien Schwefel nur schwer zu trennen. Die alkoholische Lösung des Sulfides wird darauf von dem durch Einwirkung von Schwefelwasserstoff auf überschüssiges Brom entstandenen freien Schwefel abfiltrirt und zur Krystallisation beiseite gestellt. Beim langsamen Verdunsten des Alkohols scheiden sich schön ausgebildete sehr kleine Täfelchen von β-Trinaphtylarsinsulfid aus. Diese schmelzen bei

162°, sind in Benzol und Schwefelkohlenstoff leicht, in Aether und Alkohol schwer löslich. Wasser und Petroläther lösen sie garnicht.

Die Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,2902 angewandte Substanz gab 0,135 schwefelsauren Baryt.

II. 0,1801 Substanz gab 0,4857 Kohlensäure und 0,074 Wasser.

Berechnet für $(C_{10}H_7)_3AsS$		Gefunden: I.	II.
C	73,77 %	—	73.46 %
H	4,3 %	—	4,55 %
S	6,56 %	6,39 %	—

Aus dem β-Trinaphtylarsinsulfid kann man leicht das β-Trinaphtylarsin wiedergewinnen. Eine Lösung des Sulfides in Benzol wird mehrere Stunden mit Quecksilber am Rückflusskühler gekocht. Es scheidet sich sehr bald schwarzes Quecksilbersulfid aus. Wiederholt man dieses Kochen so lange, bis eine Bildung von Schwefelquecksilber nicht mehr stattfindet, so ist sämmtliches Trinaphtylarsinsulfid in reines Trinaphtylarsin übergeführt. Aus der abfiltrirten Lösung krystallisirte das β-Trinaphtylarsin aus, das, wie der Schmelzpunkt ergab, völlig rein war.

β-Trinaphtylarsinoxyd.

$$O = As \begin{cases} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{cases}$$

Man erhält das β-Trinaphtylarsinoxyd durch Versetzen einer alkoholischen Lösung des Bromides mit alkoholischer Kalilauge.

Nach folgender Gleichung lässt sich der Vorgang erläutern:

$$(C_{10}H_7)_3 As Br_2 + 2 K O H =$$
$$(C_{10}H_7)_3 As O + 2 K Br + H_2 O.$$

Zur Darstellung des β-Trinaphtylarsinoxydes wurden 5 gr Trinaphtylarsin in ätherischer Lösung bromirt, das gebildete Bromprodukt in Alkohol gelöst und alkoholische Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzugefügt. Bromkalium schied sich aus, während das Oxyd gelöst blieb. Die abfiltrirte alkoholische klare Flüssigkeit wurde darauf in Wasser gegossen, wobei ein flockiger, weisser Niederschlag entstand. Dieser wurde abfiltrirt, gut mit Wasser gewaschen und in alkoholhaltigem Benzol gelöst, aus dem das Oxyd in sehr feinen Nädelchen auskrystallisirte.

Diese sind in Benzol leicht, schwerer in Aether und Alkohol löslich und schmelzen erst über 300°.

Die Analyse ergab:

0,3030 Substanz lieferte 0,8462 Kohlensäure und 0,1234 Wasser

	Berechnet für $(C_{10}H_7)_3 As O$	Gefunden:
C:	76,27 %	76,13 %
H:	4,44 %	4,52 %.

β-Trinaphtylarsinquecksilberchlorid.

$(C_{10}H_7)_3 As, Hg Cl_2$

Das β-Trinaphtylarsin vermag nicht nur Elemente, sondern auch Salze zu addiren. Besonders leicht bildet das Quecksilberchlorid eine solche Verbindung.

Es wurden zur Darstellung desselben 5 gr Trinaphtylarsin in Aether gelöst und eine hierzu genügende

Menge alkoholischer Quecksilberchloridlösung hinzugefügt. Die Doppelverbindung fällt hierbei als ein höchst feiner krystallinischer Niederschlag aus. Dieser wurde abfiltrirt und vom überschüssigen freien Quecksilberchlorid mit Alkohol gewaschen.

Das Krystallpulver ist in heissem Eisessig löslich, aus dem das β-Trinaphtylarsinquecksilberchlorid in höchst feinen Blättchen auskrystallisirt. Diese sind ebenso löslich in heissem Benzol; in Alkohol und Aether aber unlöslich und schmelzen bei 247°.

Behandelt man die Lösung dieser Doppelverbindung in Eisessig mit Schwefelwasserstoff, so wird dieses zu β-Trinaphtylarsin und Schwefelquecksilber umgewandelt. Es ist dieses die beste Darstellung von reinem β-Trinaphtylarsin.

Zur Analyse wurde das Salz in Eisessig gelöst und das Quecksilber durch Ausfällen mit Schwefelwasserstoff als Quecksilbersulfid bestimmt.

I. 0,2859 Substanz lieferte 0,091 Schwefelquecksilber.

II. 0,481 Substanz lieferte 0,1522 Schwefelquecksilber.

Berechnet für	Gefunden	
$(C_{10}H_7)_3As, HgCl_2$	I.	II.
Hg: 27,51%	27,43%	27,28%

II.

α Trinaphtylarsin.

$(C_{10}\ H_7)_3\ As.$

Um die tertiäre Naphtylverbindung des Arsens auch in der α Stellung darzustellen, benutzte ich das α-Bromnaphtalin.

Dieses erhält man weit leichter, wie die entsprechende β-Verbindung.

Es wird nach Glaser[1]) Naphtalin in Schwefelkohlenstoff gelöst und Brom in kleinen Portionen eingetragen.

Die Bildung erfolgt nach der Gleichung:

$$C_{10}\,H_8 + 2\,Br = C_{10}\,H_7\,Br + H\,Br.$$

Man überschichtet die Naphtalinlösung zweckmässig mit Wasser, von dem aller Bromwasserstoff leicht absorbirt wird.

Nach vollständiger Aufnahme des Broms wird die Lösung des α-Bromnaphtalins in Schwefelkohlenstoff mit einem Scheidetrichter von der wässrigen Flüssigkeit getrennt, der Schwefelkohlenstoff abdestillirt, das erhaltene α-Bromnaphtalin über Chlorcalcium getrocknet und durch Destillation gereinigt. Es siedet fast konstant bei 280° und bildet eine stark lichtbrechende nur wenig gefärbte Flüssigkeit. Dieses so gewonnene α-Bromnaphtalin setzt sich, entsprechend verdünnt, mit

[1]) Ann. Chem. u. Pharm. 135, 41.

Arsentrichlorid und Natrium zu α-Trinaphtylarsin, Chlornatrium und Bromnatrium um:

$$3\,C_{10}H_7Br + AsCl_3 + 6\,Na =$$
$$3\,NaCl + 3\,NaBr + (C_{10}H_7)_3\,As.$$

Als Verdünnungsmittel ist Aether am geeignetsten. Die Reaction tritt schwerer und langsamer ein, wie bei der analogen β-Verbindung. Die harzigen Bestandtheile, die sich auch hier als Nebenprodukte bilden, färben die ätherische Lösung stark braun: die Trennung des α-Trinaphtylarsins von diesen Harzen ist weit leichter, wie die des β-Trinaphtylarsins und die Ausbeute daher eine viel bessere.

Zur Darstellung wurden in einem Kolben 51 gr α-Bromnaphtalin mit wasserfreiem Aether verdünnt. 15 gr Arsentrichlorid und 20 gr Natrium in feinen Scheiben hinzugegeben. Der Kolben wird mit einem Rückflusskühler verbunden, der mit einer Glasröhre verlängert ist. Diese so angesetzte Synthese lässt man 24 Stunden kalt stehen und erwärmt darauf etwa 15—20 Stunden im Wasserbade.

Sobald die Reaktion zu Ende ist, wird die ätherische Lösung abfiltrirt und der Rückstand noch öfters mit Aether ausgeschüttelt und abfiltrirt. Die vereinigten Lösungen werden darauf zur Entfernung des Aethers der Destillation unterworfen. Als Rückstand bleibt eine dunkelbraune harzigölige Masse, die nach 24 stündigem Stehen fest wird. In ihr sieht man deutliche in Büscheln stehende Nadeln. Zur Isolirung des α-Trinaphtylarsins wird die Masse mit wenig Aether unter Reiben mit einem Glasstabe behandelt. Hierbei fällt ein feines weisses Pulver aus, welches durch Filtration leicht zu trennen ist. Die Harze gehen in Lösung, nehmen aber noch eine beträchtliche Menge α-Trinaphtylarsin mit, so dass sich nach Verdunsten des Aethers aus ihnen durch

Reiben mit neuem Aether noch viel Arsin gewinnen lässt. Das Pulver wird dann in heissem Benzol gelöst und so viel Alkohol hinzugefügt, dass eine Ausfällung noch nicht eintritt. Man braucht etwa ebensoviel Alkohol, wie Benzol. Beim Erkalten dieser Lösung krystallisirt das α-Trinaphtylarsin in schön ausgebildeten 3—5 mm langen in Büscheln stehenden Nadeln aus, die durch öfteres Umkrystallisiren vollständig weiss werden. Durch Krystallisation aus heissem Benzol allein erhält man feine rhombische Täfelchen.

Der Schmelzpunkt liegt bei 252°. Die Verbindung ist leicht löslich in Schwefelkohlenstoff und heissem Benzol, schwerer in kaltem Benzol und Chloroform. In Aether und Alkohol ist sie sehr wenig, in Petroläther und Wasser gar nicht löslich. Von verdünnten Säuren wird sie nicht angegriffen. Die Ausbeute betrug 20 % der berechneten.

Der Körper verbrennt ebenso schwer, wie das β-Trinaphtylarsin. Es sind für die Analyse daher dieselben Bedingungen nöthig.

Sie ergab:

I. 0,1328 Substanz lieferte 0,3839 Kohlensäure und 0,0580 Wasser.

II. 0,2047 Substanz lieferte 0,5915 Kohlensäure und 0,0929 Wasser.

III. 0,2886 Substanz lieferte 0,6161 Arsenpentasulfid.

	Berechnet für $(C_{10}H_7)_3As$	Gefunden: I.	II.	III.
C	78,94 %	78,84 %	78,79 %	—
H	4,6 %	4,89 %	5,04 %	—
As	16,44 %	—	—	16,11 %.

α-Trinaphtylarsinbromid.

$(C_{10}H_7)_3 As Br_2$.

Die Bildung des Bromides geht besonders leicht vor sich, wenn eine Lösung des Trinaphtylarsins in wasserfreiem Benzol mit Brom versetzt wird.

Es entsteht hierbei ein Additionsprodukt:

$$(C_{10}H_7)_3 As + 2 Br = (C_{10}H_7)_3 As Br_2.$$

Das Bromid fällt als eine dunkelbraune schmierige Masse aus, die sich leider nicht in einem reinen Zustand erhalten lässt, daher zur Analyse auch nicht verwendbar war. Mit wasserhaltigen Lösungsmitteln, z. B. Alkohol, fällt beim Kochen sehr bald ein goldgelbes Pulver zu Boden, das nur schwer beim Erhitzen in Alkohol löslich ist und aus einem Gemisch von α-Trinaphtylarsinbromid und der folgenden Verbindung besteht:

α-Trinaphtylarsinoxybromid.

$(C_{10}H_7)_3 As Br O H$.

Das Oxybromid bildet den Uebergang zum α-Trinaphtylarsinoxyd und entsteht bei der Brömirung des Trinaphtylarsins in Benzol, dem man verdünnten Alkohol hinzufügt. Neben dem α-Trinaphtylarsinoxybromid entsteht Bromwasserstoff, der durch die saure Reaktion des Lösungsmittels mit Lakmus nachweisbar ist.

Die Bildung ist folgende:

$$(C_{10}H_7)_3 As + 2 Br + H_2 O =$$

$$H Br + (C_{10}H_7)_3 As < \begin{matrix} O H \\ Br. \end{matrix}$$

Zur Darstellung dieses Oxybromides habe ich α-Trinaphtylarsin in viel Benzol gelöst und soviel nicht

zu stark verdünnten Alkohol hinzugefügt, bis die heisse Lösung etwas getrübt erschien. Jetzt wird das Brom in berechneter Menge eingetragen, wobei eine Klärung der Flüssigkeit eintritt. Hierauf dampft man die Lösung etwa bis auf die Hälfte ein und stellt sie zur Krystallisation beiseite. Erst nach längerer Zeit setzen sich am Boden des Gefässes schön ausgebildete hellbraune Krystalle an, die sich aus Alkohol nur schwer umkrystallisiren lassen. Diese schmelzen bei 155° und gehen bei weiterem Kochen mit Wasser leicht in das α-Trinaphtylarsinoxyd über.

Die mit chromsaurem Blei ausgeführte Analyse ergab folgende Resultate:

I. 0,3412 Substanz lieferte 0,8110 Kohlensäure und 0,1334 Wasser.

II. 0,2289 Substanz lieferte 0,5427 Kohlensäure und 0,0877 Wasser.

III. 0,1539 Substanz lieferte 0,0522 Bromsilber.

	Berechnet für $(C_{10}H_7)AsBrOH$.	Gefunden: I.	II.	III.
C	65,09 %	64,8 %	64,65 %	—
H	3,92 %	4,33 %	4,23 %	—
Br	14,46 %	—	—	14,43 %.

α-Trinaphtylarsintetrabromid.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\rangle As < \begin{matrix} Br \\ Br \end{matrix} + 2\ Br.$$

Da die Bromverbindungen bei längerem Stehen an der Luft sich leicht zersetzen und in das Oxyd übergehen, so liess ich eine stark mit Brom versetzte Lösung von α-Trinaphtylarsin in Chloroform im Exsik-

kator über Paraffin verdunsten. Hierbei erhielt ich aber nicht, wie leicht anzunehmen war, das gewünschte Dibromid, sondern eine Verbindung, die vier Atome Brom enthielt. Um diese nun von den letzten Spuren des Chloroforms und frei anhaftenden Broms zu reinigen, erhitzte ich sie längere Zeit auf 100°, bis ich ein konstantes Gewicht erhielt. Es restirte eine feste Masse, die sich leicht zu einem feinen Pulver zerreiben liess.

Da dieser Körper sich beim Erhitzen auf 100° nicht zersetzt, so ist wohl anzunehmen, dass von den vier Bromatomen zwei an Naphtalin und zwei an Arsen gebunden sind. Dieser Vermuthung zu Gunsten spricht das von Laurent[1]) dargestellte α-Bromnaphtalindichlorid $C_{10} H_7 Br Cl_2$, ein Naphtalin, das ein Brom substituirt und zwei Atome Chlor addirt hat. Bei der von mir erhaltenen Verbindung wäre eine gleiche Anlagerung denkbar, so dass also in drei Molekülen Naphtalin ein Atom Arsen substituirt ist und ausserdem an dem einen Naphtalinrest zwei Bromatome addirt sind.

Das Arsen ist bereits durch die Bindung von drei Naphtalinresten und zwei Bromatomen fünfwerthig. Es ist daher eine weitere Anlagerung von zwei Bromatomen an Arsen hier nicht wahrscheinlich, da einmal derartige Arsenverbindungen nicht bekannt sind, und zweitens eine in dieser Hinsicht entsprechende Phosphorverbindung ihr Brom beim Erhitzen leicht abgiebt.

Dieses so gewonnene α-Trinaphtylarsintetrabromid besitzt eine goldgelbe Farbe und schmilzt bei 180°. Da es sich durch die Feuchtigkeit der Luft leicht zersetzt und krystallisirt nicht zu erhalten war, so war die Darstellung einer analysenreinen Verbindung nicht möglich. Aus den Analysen ist aber deutlich zu ersehen,

[1]) Roux & Schorlemmer Bd. V. 33.

dass hier ein Tetrabromid vorliegt, da der Procentgehalt des Broms anderer Naphtylarsenverbindungen weit geringer ist.

Zur quantitativen Bestimmung wurde die Substanz mit Kalk geglüht.

Es gab:

0,5568 Substanz = 0,5466 Bromsilber.

	Berechnet für $(C_{10}H_7)_3AsBr_4$	Gefunden:
Br:	41,29 %	41,77 %.

α-Trinaphtylarsintetrachlorid.

$$\left.\begin{matrix} C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \\ C_{10}H_7 \end{matrix}\right\rangle As < \begin{matrix} Cl \\ Cl \end{matrix} + 2\,Cl.$$

In ganz ähnlicher Weise, wie sich das α-Trinaphtylarsintetrabromid darstellen lässt, wird auch die entsprechende Chlorverbindung gewonnen. Zu diesem Zweck wird das α-Trinaphtylarsin in Chloroform gelöst und getrocknetes Chlor eingeleitet. Nach Verdunsten des Chloroforms, was zweckmässig im Exsikkator über Paraffin geschieht, bleibt eine weisse, zähe Masse zurück, die, bei 100° getrocknet, fest wird und sich leicht pulvrisiren lässt.

Das α-Trinaphtylarsinchlorid ist vollkommen weiss, schmilzt bei 144° und zersetzt sich an feuchter Luft ebenso, wie das Bromid. Leider war es krystallisirt nicht zu erhalten, so dass hier nur eine annähernde Analyse über diese Verbindung Aufschluss geben konnte.

0,2013 Substanz lieferte 0,2053 Chorsilber.

	Berechnet für $(C_{10}H_7)_3AsCl_4$	Gefunden:
Cl:	23,74 %	25,30 %

α-Trinaphtylarsinoxyd.

$(C_{10}H_7)_3 As O.$

Bei Behandlung eines Halogenadditionsproduktes des Trinaphtylarsins, am besten des Bromides, mit alkoholischer Kalilauge bis zur alkalischen Reaktion bildet sich das Oxyd.

Die Gleichung, nach der die Umsetzung vor sich geht, ist folgende:

$$(C_{10}H_7)_3 As Br_2 + 2 K O H =$$
$$2 K Br + H_2 O + (C_{10}H_7)_3 As O.$$

Bromkalium fällt sofort aus, während sich das Oxyd aus dem vom Bromkalium getrennten alkoholischen Filtrat mit viel Wasser in flockigen Massen, die sich später zusammenballen, ausscheidet. Durch Trocknen des abfiltrirten Oxydes erhält man ein höchst feines, voluminöses weisses Pulver, das, aus heissem Alkohol umkrystallisirt, schön ausgebildete, durchsichtige einzeln stehende Nadeln liefert. Diese schmelzen erst über 300° und sind in heissem Alkohol, Chloroform und Aether löslich, in Wasser unlöslich.

Das durch Wasser frisch gefällte und aus Alkohol krystallisirte Oxyd enthält drei Moleküle Wasser, die sich jedoch bei längerem Stehen an der Luft oder beim Trocknen über Schwefelsäure allmählich abspalten.

Schwefelwasserstoff wirkt reduzirend ein, unter Bildung des reinen Trinaphtylarsins und Ausscheidung von Schwefel.

Die mit grosser Vorsicht getrocknete Verbindung gab, mit chromsaurem Blei verbrannt, folgendes Resultat:

I. 0,2557 Substanz lieferte 0,6408 Kohlensäure und 0,1211 Wasser.

II. 0,3032 Substanz lieferte 0,7602 Kohlensäure und 0,1434 Wasser.

III. 0,3139 Substanz lieferte 0,0907 Arsenpentasulfid.

IV. 0,2209 Substanz lieferte 0,0636 Arsenpentasulfid.

Berechnet für $(C_{10}H_7)_3As(OH)_2 + 2H_2O$.	Gefunden: I.	II.	III.	IV.
C:	68,44%	68,32%	68,41%	—	—
H:	5,13%	5,24%	5,25%	—	—
As:	14,25%	—	—	14,01%	13,9%

Trocknet man das Oxyd längere Zeit bei 110°, so wird die wasserfreie Verbindung erhalten. Hierbei zerfällt die Substanz in ein weisses Pulver. Der quantitative Nachweis wurde durch die Bestimmung des Wasserverlustes wie durch eine Verbrennung ausgeführt.

I. 0,7545 Substanz wogen nach dem Trocknen auf 110° = 0,6795, der Wasserverlust betrug demnach 0,075.

	Berechnet für $(C_{10}H_7)_3AsO + 3H_2O$.	Gefunden:
H_2O:	10,26%	9,44%

II. 0,193 Substanz lieferte 0,5402 Kohlensäure und 0,0797 Wasser.

	Berechnet für $(C_{10}H_7)_3AsO$	Gefunden:
C:	76,27%	76,17%
H:	4,44%	4,58%.

Eine Schwefelverbindung in ähnlicher Weise darzustellen, wie die des β-Trinaphtylarsins, gelang mir nicht, denn beim Einleiten des Schwefelwasserstoffs in die α-Trinaphtylarsinbromidlösung wurde letzteres unter Abscheidung von freiem Schwefel sofort zu Trinaphtylarsin reduzirt.

$$(C_{10}H_7)_3AsBr_2 + H_2S = (C_{10}H_7)_3As + 2HBr + S.$$

Das hierbei resultirende α-Trinaphtylarsin wurde durch den Schmelzpunkt nachgewiesen.

Auch beim Kochen des Arsins mit freiem Schwefel war das gewünschte Sulfid nicht zu erhalten.

Auch für andere Additonen scheint das α-Trinaphtylarsin nicht empfänglich zu sein; denn Versuche mit Methyljodid und Aethyljodid scheiterten selbst nach mehrstündigem Erhitzen am Rückflusskühler oder Erhitzen im zugeschmolzenen Rohr.

Ebenso bildet das α-Trinaphtylarsin keine Doppelverbindung mit Quecksilberchlorid. Hierin unterscheidet sich die α-Verbindung ganz wesentlich von der in der β-Reihe.

Eine Lösung des β-Trinaphtylarsins giebt, mit alkoholischer Quecksilberchloridlösung versetzt, sofort einen feinen krystallinischen, hellgelben Niederschlag der gebildeten Doppelverbindung, während das α-Trinaphtylarsin unter denselben Bedingungen nicht reagirt.

III.

Ueber α-Naphtylarsenchlorür.

$C_{10} H_7 As Cl_2$.

Durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf Triphenylarsin lässt sich das Phenylarsinchlorid $C_6 H_5 As Cl_2$ erhalten. Es lag nahe, auf dieselbe Weise das bereits von Kelbe[1]) zuerst dargestellt und später von A. Michaelis und C. Schulte[2]) näher untersuchte Naphtylarsenchlorid $C_{10} H_7 As Cl_2$, welches durch Einwirkung von Arsentrichlorid auf α-Quecksilbernaphtyl gewonnen wird, zu erhalten. In der That ist diese Darstellungsweise auch für das Naphtylarsenchlorid anwendbar.

α-Trinaphtylarsin wird mit etwa der 20 fachen Menge Arsentrichlorid im zugeschmolzenen Rohr 40 Stunden auf 270° erhitzt. Es tritt eine vollständige Umsetzung und zwar nach folgender Gleichung ein:

$$(C_{10} H_7)_3 As + 2 As Cl_3 = 3 C_{10} H_7 As Cl_2.$$

Das überschüssige Arsentrichlorid wird darauf aus dem Oelbade, am besten im luftverdünnten Raume abdestillirt. Der Rückstand wird mit Aether extrahirt und die filtrirte ätherische Lösung durch Destillation vom Aether befreit. Hierbei restirt eine graue Masse, die durch öfteres Umkrystallisiren aus Alkohol, oder besser aus Petroläther, schön weiss krystallisirt und aus

[1]) Berl. Ber. 11. 1499,
[2]) Berl. Ber. 15, 1952.

reinem α-Naphtylarsenchlorür besteht. Die Eigenschaften stimmten mit den Angaben von Kelbe völlig überein, so dass zur Richtigstellung dieser Verbindung nur der Schmelzpunkt = 63 ° nachgewiesen wurde.

β-Naphtylarsenchlorür.

$C_{10} H_7 As Cl_2$.

Da das β-Trinaphtylarsin relativ schwer zugänglich ist, benutzte ich, um ein β-Naphtylarsenchlorür zu erhalten, denselben Weg, den Kelbe [1]) bei der Darstellung der entsprechenden α-Verbindung eingeschlagen hat. Hier galt es vor allen Dingen ein β-Quecksilberdinaphtyl in grösseren Mengen darzustellen. Es wurde hierzu der von Behrens [2]) erst vor Kurzem angegebene Gang gewählt.

β-Naphtol wurde durch Phosphortribromid zunächst in β-Bromnaphtalin übergeführt und genügend getrocknet. Mit Xylol verdünnt, wurde darauf dasselbe mit etwas Essigäther und der doppelten Menge des berechneten 4 % Natriumamalgams 24 Stunden auf eine Temperatur von 150 ° — 160 ° im Oelbade erhitzt. Es ist zu empfehlen, das Natriumamalgam gleich nach der Bereitung zu verwenden und noch möglichst heiss in den Kolben zu geben.

Der während des Kochens verlaufende Prozess ist folgender:

$$2 (C_{10} H_7 Br) + Hg + 2 Na =$$
$$2 Na Br + Hg (C_{10} H_7)_2.$$

Sobald die Reaktion zu Ende geführt ist, wird der Kolbeninhalt mit Alkohol und später mit Wasser genügend ausgekocht. Der nach dem Filtriren ver-

[1]) Berl. Ber. 11, 1499.

[2]) Inaug. Diss. von Behrens, Rostock 1892.

bleibende Rückstand wird getrocknet und in heissem Amylalkohol gelöst, aus dem das β-Quecksilberdinaphtyl in schönen glänzend weissen Blättchen auskrystallisirt. Der als Lösungsmittel dienende Amylalkohol muss in grossen Mengen verwendet werden, da das β-Quecksilberdinaphtyl nur schwer darin löslich ist. Durch öfteres Umkrystallisiren lässt sich das β-Quecksilberdinaphtyl gut reinigen.

So dargestellt, erhält man eine Ausbeute von nahezu 35 % der theoretischen.

Aus vorher angestellten Versuchen im Kleinen hatte ich ersehen, dass Arsentrichlorid und Quecksilberdinaphtyl schon in der Kälte unter Wärmeentwickelung auf einander einwirken. Um jedoch sicher zu sein, dass die Reaktion vollständig zu Ende geführt wird, wurde ein Gemenge von 15 gr Quecksilberdinaphtyl und 100 gr Arsentrichlorid eine Stunde am Rückflusskühler im Sieden erhalten. Nach dem Erkalten schieden sich Nadeln von Quecksilberchlorid aus, und am nächsten Tage konnte ich die überstehende Flüssigkeit, die während des Erhitzens schwarz geworden war, gut abgiessen und filtriren.

Der krystallinische Rückstand bestand nur aus Quecksilberchlorid: denn er löste sich vollständig in Wasser auf, was Mononaphtylarsenchlorür oder ein etwa nebenbei entstandenes Quecksilbernaphtylchlorid nicht thun würde.

Die Einwirkung vollzieht sich nach folgender Gleichung:

$$2\,As\,Cl_3 + Hg\,(C_{10}\,H_7)_2 =$$
$$Hg\,Cl_2 + 2\,C_{10}\,H_7\,As\,Cl_2.$$

Die von dem Quecksilberchlorid abfiltrirte Flüssigkeit wurde nun aus dem Oelbade im luftverdünnten

Raum der Destillation unterworfen und zwar so, dass der Siedepunkt des hierbei übergehenden Arsentrichlorides etwa bei 100° lag. Die schwarze Färbung rührt von etwas nebenbei gebildetem freien Arsen her. Sobald nichts mehr überging, wurde die Destillation unterbrochen und der Rückstand mit Aether extrahirt. Das in Lösung gegangene Naphtylarsenchlorür wurde darauf vom Aether durch Destillation befreit und aus Petroläther öfters umkrystallisirt. Hierbei geht nicht alles in Lösung, sondern eine schmutzig graue Masse, die aus metallischem Arsen und sonstigen Verunreinigungen besteht, bleibt zurück.

Die Ausbeute beträgt etwa 90 %

Die Chlorbestimmung wurde nach Carius, die Verbrennung mit chromsaurem Blei ausgeführt.

I. 0,1950 Substanz lieferte 0,2040 Chlorsilber.

II. 0,1532 Substanz lieferte 0,2464 Kohlensäure und 0,0386 Wasser.

Berechnet für $C_{10} H_7 As Cl_2$		Gefunden: I.		II.
C	43,95 %	—		43,86 %
H	2,56 %	—		2,79 %
Cl	26,00 %	25,88 %		—

Das in höchst feinen zu Warzen gruppirten Nädelchen krystallisirende β-Naphtylarsenchlorür, welches bei 69° schmilzt, ist schwer löslich in Petroläther, leichter in Aether, Benzol und Alkohol, unlöslich in Wasser. Beim längeren Liegen an der Luft, wie auch beim Behandeln mit Wasser oder Alkohol zersetzt sich die Verbindung. Das Wasser nimmt eine deutlich saure Reaktion an, die wie Versuch ergab von gebildeter Salzsäure herrührt.

β-Mononaphtylarsenoxyd.

$$C_{10}H_7 — As = O.$$

Die Umwandlung des β-Mononaphtylarsenchlorides in das Oxyd geschieht am leichtesten durch Einwirkung von kohlensaurem Natrium oder alkoholischer Kalilauge auf eine Lösung des Chlorides. Als Nebenprodukt bildet sich im ersten Falle Kohlensäure und Chlornatrium, im letzten Chlorkalium.

I. $C_{10}H_7\,As\,Cl_2 + Na_2\,CO_3 =$
$2\,Na\,Cl + CO_2 + C_{10}H_7\,As\,O.$

II. $C_{10}H_7\,As\,Cl_2 + 2\,K\,O\,H =$
$2\,K\,Cl + H_2\,O + C_{10}H_7\,As\,O.$

Ich wählte zur Darstellung die zweite Methode und löste zu diesem Zwecke etwa 5 gr reines Naphtylarsenchlorür in Alkohol auf. Hierauf setzte ich der Lösung alkoholische Kalilauge bis zur schwach alkalischen Reaktion hinzu, wobei das gebildete Chlorkalium zu Boden fiel.

Durch Filtriren erhielt ich eine klare Lösung, welche das entstandene β-Naphtylarsenoxyd enthielt. Diese Lösung goss ich darauf in kaltes Wasser; es entstand aber nicht, wie leicht anzunehmen war, eine Fällung, sondern eine milchartige Flüssigkeit, die beim durchscheinenden Lichte völlig klar war. Erst durch Zusatz von verdünnter Salzsäure bis zur schwach sauren Reaktion schieden sich grosse Flocken aus, die sich später zusammenballten und beim Trocknen auf Thonplatten sehr bald fest wurden. Diese Eigenschaft des Oxydes, in alkalihaltigem Wasser löslich zu sein und erst durch Uebersättigung von Säuren auszufallen, führt wohl leicht zu der Vermuthung, dass man es hier mit einer schwachen Säure zu thun hat, deren Kaliumsatz

in Wasser löslich ist, so dass die Bildung des Oxydes erst durch Zersetzung des letzteren durch eine Säure vor sich geht.

Man kann die Entstehung des Oxydes somit durch folgende Prozesse erklären:

I. $$C_{10}H_7AsCl_2 + 2KOH = As\begin{matrix}C_{10}H_7\\-OH\\OH\end{matrix} + 2KCl.$$

II. $$As\begin{matrix}C_{10}H_7\\OH\\OH\end{matrix} + 2KOH = As\begin{matrix}C_{10}H_7\\OK\\OK\end{matrix} + 2H_2O.$$

III. $$As\begin{matrix}C_{10}H_7\\OK\\OK\end{matrix} + 2HCl = As\begin{matrix}C_{10}H_7\\\diagdown\!\!\diagup O\end{matrix} + 2KCl + H_2O.$$

Das so gebildete Oxyd war weder aus Alkohol noch aus Benzol krystallisirt zu erhalten. Auch bei Anwendung anderer Krystallisationsmittel hinterblieben nur schmierige Massen. Hierin verhält es sich genau so, wie die analogen Oxyde; sie bleiben alle nach Verdunsten des Lösungsmittels als eine dickflüssige Masse zurück, die oft nach Wochen erst fest wird.

Das gefällte Oxyd ist aber, genügend ausgewaschen, völlig rein und bildet im getrockneten Zustande ein schneeweisses, feinkörniges Pulver, das bei 270° schmilzt. Es löst sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln, wie Alkohol, Benzol, Schwefelkohlenstoff und anderen, in Aether fast garnicht. Beim starken Erhitzen zersetzt es sich. Die Verbrennung ergab folgendes Resultat:

0,1993 Substanz lieferte 0,4015 Kohlensäure und 0,0644 Wasser.

	Berechnet für $C_{10}H_7AsO$	Gefunden
C:	55,04 %	54,94 %
H:	3,21 %	3,56 %

β-Arseno-Naphtalin

$$C_{10}H_7{}^{-}As$$
$$\|$$
$$C_{10}H_7{}^{-}As$$

Zur Darstellung des β-Arseno-Naphtalins wird eine alkoholische Lösung des Oxydes mit phosphoriger Säure behandelt. Die phosphorige Säure wirkt auf das Oxyd Sauerstoff entziehend ein, so dass eine doppelte Bindung zwischen den Arsenatomen eintritt.

$$2\,C_{10}H_7\,As\,O + 2\,H_3\,P\,O_3 = H_3\,P\,O_4 + \begin{matrix} C_{10}H_7{}^{-}As \\ \| \\ C_{10}H_7{}^{-}As. \end{matrix}$$

Es wurden zu dem Zwecke etwa 5 gr Naphtylarsenoxyd in Alkohol gelöst, mit etwas mehr als der berechneten Menge einer stark konzentrirten Lösung phosphoriger Säure in einem Kolben gemischt und eine Stunde am Rückflusskühler im Kochen erhalten. Nach kurzer Zeit trübt sich die Flüssigkeit und nimmt anfangs eine hellgelbe, später eine dunklere Farbe an. Beim Erkalten scheidet sich das β-Arsenonaphtalin als ein gelbes Pulver aus, welches sich jedoch aus Petroläther oder anderen Lösungsmitteln nicht krystallisiren lässt, sondern verharzte Körper liefert.

Aus Xylol schieden sich manchmal ganz kleine Nädelchen gleich nach dem Erkalten der Lösung ab, beim allmählichen Verdunsten jedoch erhielt man wieder dieselbe schmierige Masse. Das β-Arsenonaphtalin musste daher durch Waschen mit Alkohol oder Aether, indem es nur schwer löslich ist, gereinigt werden. Es ist in Petroläther, Benzol und Schwefelkohlenstoff leichter löslich und schmilzt bei 234°.

Die Verbrennung ergab:

0,1696 β-Arsenonaphtalin wurden innig mit gepulvertem Bleichromat gemischt und im geschlossenen Rohre verbrannt. Sie lieferten 0,3686 Kohlensäure und 0,0561 Wasser.

	Berechnet für $(As\,C_{10}\,H_7)_2$	Gefunden:
C:	59,40 %	59,25 %
H:	3,46 %	3,60 %

Mit Chlor verbindet sich das β-Arsenonaphtalin leicht zu β-Naphtylarsentetrachlorid. Trocken erhitzt, zersetzt es sich unter Bildung von Naphtalin, freiem Arsen und Kohle.

β-Naphtylarsentetrachlorid.

$C_{10}\,H_7\,As\,Cl_4$.

Leitet man getrocknetes Chlor zu trockenem β-Naphtylarsenchlorid, so addirt sich das Chlor unter Bildung von einem Naphtylarsentetrachlorid:

$$As\begin{cases} C_{10}\,H_7 \\ Cl \\ Cl \end{cases} + 2\,Cl = As\begin{cases} C_{10}\,H_7 \\ Cl \\ Cl \\ Cl \\ Cl \end{cases}$$

Es kommt sehr darauf an, genügend getrocknetes Chlor zu verwenden: denn jede Spur von Feuchtigkeit ruft sofort Zersetzungsprodukte hervor.

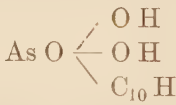
Das Chlor leitet man in eine Flasche, die locker aufgeschichtetes β-Naphtylarsenchlorid enthält. Letzteres nimmt durch die Chloraufnahme, die unter merklicher Erwärmung stattfindet, eine dunkelrothbraune Farbe an und zerfliesst zu einer dickflüssigen Masse, die auch

bei längerem Stehen nicht erstarrt. Dass in der That das Tetrachlorid vorlag, zeigte die Menge des addirten Chlors.

Eine Flasche, die mit Chlor gefüllt wurde, wog 43,27 gr. Nachdem 20 gr β-Naphtylarsenchlorür in dieselbe hineingegeben waren und bis zur vollständigen Sättigung Chlor eingeleitet wurde, wog dieselbe 68,11 gr. Die Chlorzunahme betrug demnach 4,84 gr, was der berechneten Menge von 5,2 gr Chlor für 20 gr Naphtylarsenchlorid ziemlich nahe kommt.

Das β-Naphtylarsentetrachlorid löst sich in wasserfreien Lösungsmitteln. Mit Wasser jedoch entsteht unter Zersetzung erst das Oxychlorid und hieraus die:

β-Naphtylarsinsäure.



Diese Säure kann durch Umsetzen mit Wasser aus allen Mononaphtylarsenverbindungen erhalten werden, in denen das Arsen fünfwerthig auftritt und in denen die übrigen 4 Affinitäten durch Halogene oder Sauerstoff und Halogene gesättigt sind.

Zur Darstellung kommt nur das Tetrachlorid in Betracht, aus dem durch Wasser, wie schon gesagt, zuerst das Oxychlorid und hieraus durch weiteren Zusatz die Säure entsteht.

$$C_{10}H_7AsCl_4 + H_2O = C_{10}H_7AsOCl_2 + 2HCl.$$

$$C_{10}H_7AsOCl_2 + 2H_2O = C_{10}H_7AsO(OH)_2 + 2HCl.$$

Das Tetrachlorid zersetzte sich beim Behandeln mit Wasser unter Erwärmen und nahm eine hellgelbe Farbe an. Hierauf wurde nach einem grösseren Wasser-

zusatz längere Zeit gekocht und darauf filtrirt. Der Rückstand wurde abermals mit Wasser gekocht, filtrirt und dieses so oft wiederholt, bis nur geringe Mengen Rückstand hinterblieben.

Beim Erkalten des wässrigen Filtrats krystallisirte die Säure in schön ausgebildeten zu Warzen gruppirten Nädelchen aus.

Die Verbrennung dieser gut getrockneten Säure ergab unter Anwendung von Kupferoxyd folgendes Resultat:

0,2175 Substanz lieferte 0,3796 Kohlensäure und 0,0758 Wasser.

	Berechnet für $C_{10} H_7 As O (OH)_2$	Gefunden:
C:	47,61 %	47,59 %
H:	3,56 %	3,87 %.

Die Säure schmilzt bei 155° und ist in heissem Wasser und Alkohol leicht, in kaltem Wasser nur sehr schwer löslich. In Ammoniak löst sie sich nur langsam unter Bildung des Ammoniumsalzes auf. Sie ist eine zweibasische Säure und besitzt die Eigenschaften einer nur schwachen Säure.

Die Entstehung wie auch die äusseren Eigenschaften dieser Verbindung stimmen mit denen der α-Naphtylarsinsäure völlig überein, so dass diese beiden Säuren nur durch den Schmelzpunkt, der bei der α-Naphtylarsinsäure = 197° ist, zu unterscheiden sind.

Der experimentelle Teil der vorliegenden Arbeit ist vom Sommersemester 1891 bis Sommersemester 1892 im chemischen Universitätslaboratorium der Landesuniversität Rostock ausgeführt worden.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, an dieser Stelle meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. Michaelis für die mir in liebenswürdigster Weise erwiesene Unterstützung und Teilnahme meinen tiefgefühltesten Dank auszusprechen.